

Group 10 Transition Metal Complexes Coordinated by Isolable Dialkylsilylene

著者	渡辺 千恵子
号	50
学位授与番号	2357
URL	http://hdl.handle.net/10097/39416

氏名・（本籍）	わた なべ ち え こ 渡 辺 千恵子
学位の種類	博士（理 学）
学位記番号	理博第2357号
学位授与年月日	平成19年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科，専攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）化学専攻
学位論文題目	Group 10 Transition Metal Complexes Coordinated by Isolable Dialkylsilylene (単離可能なジアルキルシリレンを配位子とする10族遷移金属錯体)
論文審査委員	(主査) 教授 吉 良 満 夫 教授 寺 田 眞 浩, 甲 國 信 助教授 坂 本 健 吉

論 文 目 次

General Introduction

Chapter 1. Synthesis, Structure, and Reactions of 14-Electron Bis (dialkylsilylene)-Palladium

Chapter 2. Synthesis, Structure, and Reactions of μ -Dialkylsilylene-Dipalladium Complex

Chapter 3. Synthesis and Structure of Various Mono (dialkylsilylene)-Group 10 Metal Complexes

論 文 内 容 要 旨

序論

炭素およびケイ素2価化学種であるカルベンおよびシリレンは、有機化学および有機金属化学において重要な反応中間体である。特にシリレンと遷移金属との錯体は、ヒドロシリル化反応の重要な中間体であり、多くの合成例が報告されている。多くの錯体は、ケイ素上が塩基の電子供与により安定化されたシリレン錯体であり、塩基による安定化を受けていない錯体の合成は多くない。またシリレン-10族遷移金属錯体については、ジアミノシリレンを用いた錯体や短寿命ジアリールシリレンを用いた錯体の合成例はあるが、ジアルキル置換シリレン錯体の報告はこれまでにない。先に当研究室では、単離可能なジアルキルシリレン1の合成に成功している（チャート1）。シリレン1は置換基の電子的摂動が小さく、立体的なかさ高さによって安定化している。本論文では、ジアルキルシリレン1を配位子とする、さまざまな10族遷移金属錯体についての研究を行った。第1章では、シリレン1のみがパラジウムに配位した、14電子ビス（ジアルキルシリレン）-パラジウム2について、第2章では、1分子のジアルキルシリレンがパラジウムに架橋した、ジパラジウム錯体6の合成、構造および反応性について明らかにした。そして第3章では、1分子のシリレン1が10族遷移金属であるニッケル、パラジウム、白金に配位した、様々なモノシリレン錯体8-17の合成と構造について明らかにした。

第1章 14電子ビス（ジアルキルシリレン）-パラジウムの合成、構造および反応

これまで、単離可能なジアミノカルベンのみがパラジウムに配位したビスカルベン-パラジウムは様々

な置換基にわたって合成されている。カルベンの高周期類縁体であるシリレンとパラジウムとの錯体では、ジアミノシリレンが配位した4配位パラジウム錯体のみが報告され、2配位のジアルキル置換シリレン錯体の報告はない。本研究では、単離可能なジアルキルシリレン**1**と0.5当量のビストリシクロヘキシルホスフィンパラジウムを反応させることにより、2配位14電子ビスジアルキルシリレン-パラジウム**2**を合成、単離することに成功した。錯体**2**は、ケイ素 NMR によりシリレンの中心ケイ素のピークが447.6 ppm という低磁場領域に観測され、塩基によって安定化されていないシリレン錯体として妥当である。錯体**2**の X 線結晶構造解析により、2つのジアルキルシリレンユニットは中心のパラジウム原子に対してほぼ直線的に配位し、2つのシラシクロペンタン環はお互いほぼ直交していることが明らかになった。そして2つの Si-Pd 結合長 (2.260(1)-2.263(1) Å) は、これまで報告されている Si-Pd 単結合長 (2.300-2.565 Å) よりも若干短い値を示した。さらに錯体**2**は配位不飽和な錯体であるが、中心パラジウム原子とトリメチルシリル基のメチルプロトンとの間にアゴスティック相互作用は見られなかった。錯体**2**はかさ高いトリメチルシリル基によって効果的に立体保護されているが、小分子とは速やかに反応した。錯体**2**は過剰の一酸化炭素と速やかに反応し、16電子モノカルボニル錯体**3**を与えた。X 線結晶構造解析により錯体**3**の C-Pd 結合長 (1.927(3) Å) はこれまで報告された単結合長の範囲内 (1.748-2.014 Å) であり、さらに C-O 結合長 (1.124(4) Å) は三重結合長の範囲内であることが分かり、Pd から Co への π 逆供与は小さいことが予想された。また錯体**2**は過剰の水素と速やかに反応し、形式的に12電子錯体であるビスシリル錯体**4**を与えた。興味深いことに錯体**4**はさらに水素と反応し、ジヒドロシラン**5**をほぼ定量的に与えた。X 線結晶構造解析により、錯体**4**の中心パラジウム原子とトリメチルシリル基のメチルプロトンとの間に顕著なアゴスティック相互作用があることを明らかにした。

第2章 μ - (ジアルキルシリレン) -ジパラジウム錯体の合成、構造および反応

シリレンが10族遷移金属に架橋した二核錯体の合成例は少ない。中でもジアルキルシリレンがパラジウムに架橋した二核錯体は数例しか知られておらず、いずれも2分子以上のシリレンが配位している。本研究では、ジアルキルシリレン**1**に対し2.1当量のビストリシクロヘキシルホスフィンパラジウムを反応させることにより、 μ - (ジアルキルシリレン) -ジパラジウム錯体**6**を合成、単離することに成功した(チャート2)。錯体**6**の X 線結晶構造解析から、2つの Pd 原子はディスオーダーにより、ほぼ等しい存在比 (Pd1 (Pd2) : Pd1' (Pd2') = 0.486(3)) で2箇所に観測され、Si1-Pd1-Pd2 環と Si1'-Pd1'-Pd2' 環周りの構造はお互い類似していた。ジアルキルシリレンユニットは2つの Pd 原子に架橋し、シラシクロペンタン環と SiPd₂ の3員環はほぼ直交していた。Si-Pd 距離や Pd-Pd 距離は、これまで知られている架橋シリレン二核錯体のものよりも十分短かった。錯体**6**は過剰のトリメチルホスフィンと反応して16電子モノシリレン錯体**12**を与えることが分かった。また錯体**6**はフェニルシランと速やかに反応し、縮環した四核パラジウムクラスター**7**を与えた。錯体**7**の X 線結晶構造解析により、2つのフェニル基は SiPd₂ 環に対し垂直方向を向き、折れ曲がった骨格を取っていた。

第3章 様々なモノ (ジアルキルシリレン) -10族遷移金属錯体の合成および構造

モノシリレン-10族遷移金属錯体は光照射によって発生したシリレンを用いることにより合成された16電子白金錯体のみが報告されている。本研究ではシリレン**1**に対し、等モル量のビス(トリシクロヘキシルホスフィン)-パラジウムおよび白金を反応させることにより、14電子モノシリレン-パラジウム**8**および白金錯体**9**を合成することに成功した。錯体**8**および**9**は、ケイ素 NMR によりシリレンの中心ケイ素のピークがそれぞれ413.5 ppm, 387.2 ppm の低磁場領域にリンとのカップリングにより2重線で観測できた。Si-P のカップリング定数は、錯体**8**が132 Hz, 錯体**9**が212 Hz であり、これまでに報告されたモノシリレン白金錯体と比較して大きい値を示し、より強い Si-金属結合をもつことが予想された。また反応系中で生成した錯体**8**, **9**に当量をかえてトリメチルホスフィンを加えたところ、1.1等量加えた場合には

16電子錯体**10**, **11**を, また3.3等量加えた場合には, 16電子錯体**12**, **13**を与えた。つぎにシリレン**1**に対し, 等モル量の1,5-シクロオクタジエンをベンゼン中およびトルエン中で反応させたところ, ニッケル上にベンゼンおよびトルエンが η^6 配位した錯体**15**, **16**を合成, 単離することに成功した。これは初めてのシリレン- η^6 -アレーン錯体である。また重ベンゼン中で反応を行い, 系中で生成したモノシリレン錯体**17**に3等量のトリメチルホスフィンを加えたところ, 16電子モノシリレン-ニッケル錯体**14**を合成および単離することに成功した。

チャート1

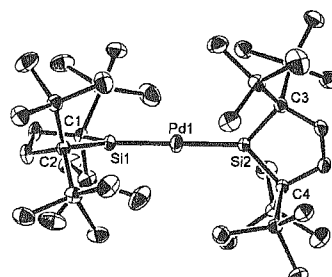
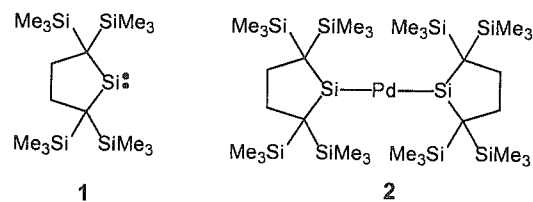


図1 錯体**2**の分子構造

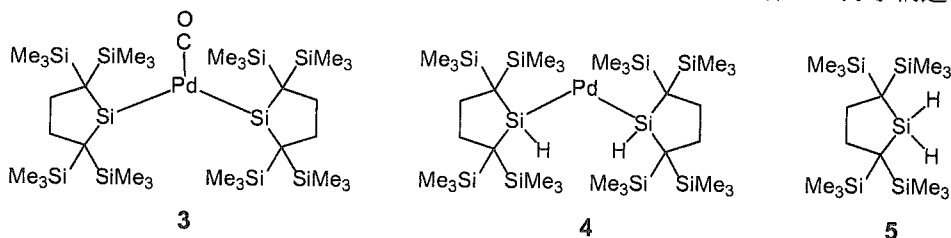


チャート2

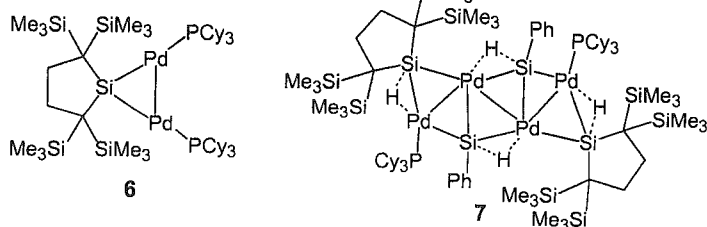
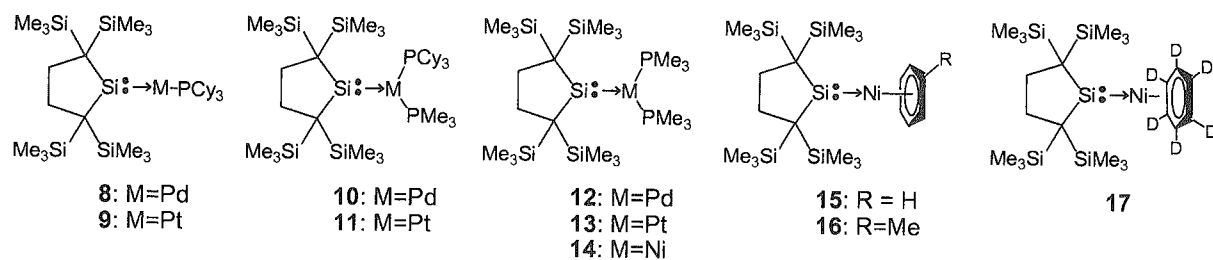


チャート3



論文審査の結果の要旨

ケイ素2価化学種であるシリレンと遷移金属との錯体は今日まで多数の合成例が報告されている。しかし、その多くは塩基の電子供与により安定化された錯体であり、塩基による安定化のない錯体の例は少ない。渡辺君は、先に本研究室で開発した単離可能なジアルキルシリレンを配位子とする新しい種々の10族遷移金属錯体の合成、構造解析、反応の研究を行い、シリレン遷移金属錯体研究の新局面を開いた。

第一章では、単離可能なジアルキルシリレンと0.5当量のビストリシクロヘキシルホスフィンパラジウムの直接反応により、2配位14電子ビスジアルキルシリレン-パラジウム錯体の合成に成功した。この錯体のX線結晶構造解析により、2つのシリレンは中心のパラジウム原子に対してほぼ直線的に配位し、2つのシラシクロペンタン環はお互いほぼ直交していることが明らかになった。また、理論計算などの結果とあわせて、この錯体では関連するビスカルベンパラジウム錯体などに比べて、 π 逆供与の大きいことを明らかにした。この錯体は過剰の一酸化炭素や水素分子と速やかに反応し、それぞれ、16電子モノカルボニル錯体や12電子錯体であるビスシリル錯体を生成することを見出した。X線結晶構造解析により、後者の錯体の顕著なアゴスティック相互作用が明らかになった。

第二章では、安定ジアルキルシリレンに過剰のビストリシクロヘキシルホスフィンパラジウムを反応させることにより、新規な μ -(ジアルキルシリレン)-ジパラジウム錯体を合成、単離することに成功し、X線結晶構造解析により構造を決定した。また、この錯体が過剰のトリメチルホスフィンと反応し、16電子モノシリレン錯体を生成することを見出した。

第三章では単離可能なジアルキルシリレンを配位子とする様々なモノ(ジアルキルシリレン)-10族遷移金属錯体の合成および構造の研究を行った。同じ配位子を有する一連の $R_2Si=M(PMe_3)_2$ 型錯体(M = Ni, Pd, Pt)の合成に成功し、構造比較を行った。また、初めてのシリレン- η^6 -アレーン錯体を合成することに成功した。

以上の成果は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって、渡辺千恵子提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。